

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-153868

(43)公開日 平成11年(1999)6月8日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 F 7/039  
C 0 8 G 73/10  
C 0 8 L 79/08  
G 0 3 F 1/08  
7/022

識別記号  
5 0 1

F I  
G 0 3 F 7/039  
C 0 8 G 73/10  
C 0 8 L 79/08  
G 0 3 F 1/08  
7/022

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-318081

(22)出願日 平成9年(1997)11月19日

(71)出願人 000004455  
日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
(72)発明者 岡庭 香  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内  
(72)発明者 藤枝 永敏  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内  
(72)発明者 渡辺 直己  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内  
(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 ポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物及びこれを用いたレリーフパターンの製造法

(57)【要約】

【課題】 i線露光で、膜厚においてもアルカリ水溶液現像が可能で、パターン性に優れるポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物及びi線露光の厚膜においてもアルカリ現像液を用いて現像して、良好なレリーフパターンが形成できる、レリーフパターンの製造法を提供する。

【解決手段】 (A) イミド化率が5~60%であるポリアミド酸及び(B)光により酸を発生する化合物を含有してなるポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物並びにこのポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥後、活性光線照射を行い、アルカリ水溶液で現像し、次いで加熱処理することを特徴とするレリーフパターンの製造法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) イミド化率が5～60%であるポリアミド酸及び(B) 光により酸を発生する化合物を含有してなるポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物。

【請求項2】 さらに(C) 増感剤を含有する請求項1記載のポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載のポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥後、活性光線照射を行い、アルカリ水溶液で現像し、次いで加熱処理することを特徴とするレリーフパターンの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルカリ現像可能なポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物及びこれを用いたレリーフパターンの製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリイミド樹脂は耐熱性に優れ、その性質がゆえ幅広く使用されている。特に半導体材料としては封止剤とチップの間の保護膜(バッファーコート)として用いられている。最近では半導体製造プロセス短縮のために、ポリイミド樹脂自体に感光性を付与し、塗布、露光、現像により容易にレリーフパターンを形成できるようにした、感光性ポリイミドが主流となりつつある。半導体製造プロセスでは歩留まり向上及び低コスト化のため、8インチウエハの使用に代表されるように大径化の傾向がある。ウエハの大径化に対応してフォトプロセスはi線ステッパーを使用することが強く望まれている。また、軽薄短小を目的としてLOCパッケージが採用されている。LOCパッケージでは、リードフレームにバッファーコート側から半導体チップを熱圧着するが、このときの応力を緩和するために、バッファーコートを厚くする必要がある。

【0003】 また、従来の感光性ポリイミドは有機溶媒を現像液とし、露光部を不溶化するネガ型が主流であった。有機溶媒廃液は通常焼却処理をするが、環境保全の点からアルカリ水溶液現像の要求がある。また、一般に有機現像液に比較して、材料コスト、廃液処理コストの点からもアルカリ水溶液現像は有効である。ところがアルカリ水溶液現像では現像時のポリマの溶解性を制御するためにポリイミド前駆体であるポリアミック酸のカルボキシル基をエステル化し、アルカリ水溶液への溶解性を抑制している。それと同時にポリマ鎖中に溶解性を補償するために別途、酸性の官能基をもったモノマーを変成している。このため溶解性の制御が困難であるばかりでなく、ポリマ合成後、精製過程を含むのでコスト的にも不利となる。

【0004】 このような感光性ポリイミドに対する要求をまとめてみると、i線露光が可能であること、厚膜化が可能であること、アルカリ水溶液現像が可能であるこ

と等であるが、言うまでもなくポリイミド本来の特性である高耐熱性は当然満たされている必要がある。ところが、ポリイミドは一般に光吸収が長波長域にまで延びており、i線(365nmの紫外線)透過率が低い。このような光学的性質をもつポリイミドに感光性を付与したものでは、膜の深部まで光が到達せず、表面付近のみが光硬化あるいは光可溶化する。このため、5μm程度の薄膜では比較的容易にレリーフパターンを得ることが出来るが、10μm以上の膜厚では技術的に極めて難しい。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 請求項1記載の発明は、i線露光で、膜厚においてもアルカリ水溶液現像が可能で、パターン性に優れるポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物を提供するものである。請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明に加えて、さらに感度を向上させたアルカリ水溶液現像が可能であるポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物を提供するものである。請求項3に記載の発明は、i線露光の厚膜においてもアルカリ現像液を用いて現像して、良好なレリーフパターンが形成できる、レリーフパターンの製造法を提供するものである。

## 【0006】

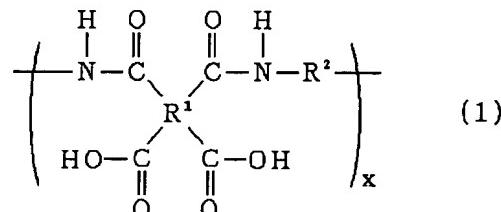
【課題を解決するための手段】 本発明は、イミド化率が5～60%であるポリアミド酸及び(B) 光により酸を発生する化合物を含有してなるポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物に関する。また本発明は、さらに

(C) 増感剤を含有する前記ポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物に関する。さらに本発明は、前記ポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥後、活性光線照射を行い、アルカリ水溶液で現像し、次いで加熱処理することを特徴とするレリーフパターンの製造法に関する。

## 【0007】

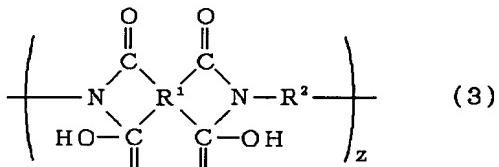
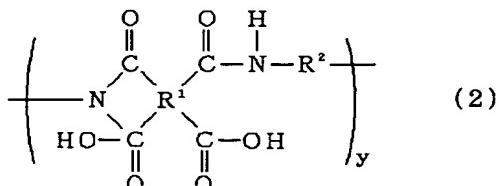
【発明の実施の形態】 本発明において使用される(A) ポリアミド酸とは、一般に、(A) 一般式(1)

## 【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は4価の有機基を示し、R<sup>2</sup>は2価の有機基を示し、xは繰り返し単位の数を示す) で表される繰り返し単位と、一般式(2)及び/又は一般式(3)

## 【化2】



(式中、 $\text{R}^1$ は4価の有機基を示し、 $\text{R}^2$ は2価の有機基を示し、y及びzは繰り返し単位の数を示す)で表される繰り返し単位を有する、部分イミド化されたポリアミド酸である。

【0008】上記一般式(1)、一般式(2)及び一般式(3)で示される繰り返し単位において、 $\text{R}^1$ で示される4価の有機基とは、ジアミンと反応してポリイミド前駆体を生成しうるテトラカルボン酸、その二無水物又はそれらの誘導体の残基であることが好ましく、具体的には芳香環を含む基が好ましく、炭素原子数として6～40のものがより好ましい。芳香環を含む基としては、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環を1つ又は2つ以上含むものが挙げられる。 $\text{R}^1$ における4個の結合部位はいずれも芳香環上に直接存在するものであることが好ましい。これらの結合部位は、2組の2個の結合部位に分けられ、その2個の結合部位が芳香環のオルト位又はペリ位に位置するものであることが好ましい。前記の2組は同一の芳香環上に存在してもよいし、各種結合を介して結合している別々の芳香環上に存在してもよい。これらのうち、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環1つからなる基、これらの芳香環が単結合を介して2～3個繋がった基は剛直な構造であるので、高耐熱性、低熱膨張性等の点で好ましく、また、2以上の芳香環を有する基であって、芳香環の間の結合として、エーテル基、メチレン基、カルボニル基を有するものは1線透過性の点で好ましい。

【0009】一般式(1)、(2)及び(3)において、 $\text{R}^2$ で示される2価の有機基とは、テトラカルボン酸又はその誘導体と反応してポリイミド前駆体を形成し得るジアミン化合物のアミノ基を除いた残基であることが好ましく、芳香環を含む基が好ましく、炭素原子数として6～40のものがより好ましい。芳香環を含む基としては、ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環を1つ又は2つ以上含むものが挙げられる。 $\text{R}^2$ の2個の結合部位は芳香環上に直接存在することが好ましく、この場合同一の芳香環上に存在しても異なった芳香環上に存在してもよい。これらの中で、二つ以上の芳香族環が、エーテル基、メチレン基若しくはカルボニル基のいずれかを

介して結合する構造を有する基又は少なくとも一つのアルキル基が置換基として存在するフェニレン構造を有する基が、1線透過性が良好であるので好ましい。

【0010】本発明で用いる前記構造を有するポリイミド前駆体は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させることにより得られる。テトラカルボン酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物等の公知のテトラカルボン酸二無水物が単独で又は2種以上を組み合わせて使用される。

【0011】これらのうち、1つの芳香環を有するテトラカルボン酸二無水物であるピロメリット酸二無水物や、複数の芳香環が単結合を介して結合した構造のテトラカルボン酸二無水物であるビフェニルテトラカルボン酸二無水物などは剛直なポリマー構造をつくり、高耐熱性、低熱膨張性の点で好ましい。また、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物のような芳香族環の間の結合がエーテル基、メチレン基、カルボニル基を有するテトラカルボン酸二無水物は1線透過性は良いので好ましい。

【0012】ジアミンとしては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、ベンジシン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スル

ホン、ビス（3-アミノフェノキシフェニル）スルホン、ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2',3,3'-テトラメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2',3,3'-テトラエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジ(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル等の芳香族ジアミン化合物などが挙げられる。

【0013】これらの中で、テトラカルボン酸二無水物と同様に、フェニレンジアミン、ナフタレンジアミンなど、1つの芳香環を有するジアミンや複数の芳香環が単結合を介して繋がった構造のジアミンは剛直なポリマー構造をつくるので、高耐熱性、低熱膨張性の点で好ましい。また、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなど、2つ以上の芳香族環の間の結合のうち少なくとも一つ以上がエーテル基、メチレン基、カルボニル基またはスルホン基を有する芳香族ジアミン化合物、特に、エーテル基を有する芳香族ジアミン化合物は1線透過性に優れるので好ましい。さらに、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニルのような、少なくとも一つのアルキル基が置換基として存在する少なくとも一つのフェニレン構造を有する芳香族ジアミン化合物であって、そのアルキル基が、それぞれの芳香族環の間の単結合に対してオルト位に位置するフェニレン構造を有する芳香族ジアミン化合物は、1線透過性が良好で、しかも耐熱性、低熱膨張性に優れるので好ましい。

【0014】このようにテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物から得られる(A)ポリイミド前駆体は、それ自体カルボキシル基を有するため、アルカリ可溶である。ここで、ポリイミド前駆体合成の際に加熱処理等のイミド化処理を行うと、ポリマーの一部がイミド化し、酸価が小さくなる。本発明においては、この一部イミド化により、イミド化率が5~60%となるように調製される。イミド化率とは、前記一般式(1)、(2)及び(3)において、各繰り返し単位の数の関係として、 $(z+y/2) \times 100 / (x+y+z)$ で与えられる値と一致するものであり、ポリアミド酸のカルボキシル基の量を測定して計算することができる。この値はアルカリ水溶液に対する溶解性を左右し、この値が5%未満又は60%を超えると、適度な溶解性を有するポリ

イミド前駆体が得られない。同様の点でイミド化率は5~55%であることが好ましく、10~50%であることがより好ましい。なお、本発明におけるイミド化率は、電位差滴定装置を用いて、KOH標準水溶液による電位差滴定により、カルボキシル基の量を測定し、計算することができる。

【0015】また、本発明において用いるポリイミド前駆体の分子量としては、重量平均分子量で3,000~200,000が好ましく、10,000~100,000がより好ましい。分子量は、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算し、値を得ることができる。

【0016】本発明における(B)成分である光により酸を発生する化合物は、感光剤であり、光によりカルボン酸を発生する化合物が好ましく、ナフトキノンジアジド系感光剤がその効果に優れるので好ましい。ナフトキノンジアジド系感光剤としては通常、オルトキノンジアジドスルホン酸エステルとして用いられる。これらのオルトキノンジアジドスルホン酸エステルは、オルトキノンジアジドスルホン酸クロライドと、フェノール性水酸基を有する化合物との縮合反応によって得られる。オルトキノンジアジドスルホン酸成分としてはたとえば1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸等が挙げられる。また、フェノール性水酸基を有する化合物としてはたとえば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン等が挙げられる。(B)成分の配合量としては、通常、(A)成分のカルボキシル基に対して、0.0001~3当量が好ましく、0.001~2.2当量の範囲がより好ましい。

【0017】本発明における感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物は、通常溶媒に溶解される。前記溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、ジメチルイミダゾリジノン、N-アセチル-ε-カプロラクタム等が挙げられ、(A)成分、(B)成分を溶解するものであれば特にその種類を限定するものではない。

【0018】本発明においては、さらに(C)成分として増感剤を用いると、組成物の光感度が向上するので好ましい。増感剤としては、たとえば4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、2-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチル、2,2-ジエトキ

シアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル- $\beta$ -メトキシエチルアセタール、ベンゾフェノン、 $\alpha$ -ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラースケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾイソメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、4'-イソブロビル-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-t-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-t-ブチルジクロロアセトフェノン、p-アジドベンズアルデヒド、p-アジドアセトフェノン、p-アジドベンゾイン酸、p-アジドベンザルアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトン、4, 4'-ジアジドカルコン、1, 3-ビス-(4'-アジドベンザル)-アセトン、2, 6-ビス-(4'-アジドベンザル)-シクロヘキサン、2, 6-ビス-(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサン、1, 3-ビス-(4'-アジドベンザル)-2-プロパン-2'-スルホン酸、1, 3-ビス-(4'-アジドベンザル)-2, 2'-ジスルホン酸ナトリウム、4, 4'-ジアジドスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸、1, 3-ビス-(4'-アジドシンナミリデン)-2-プロパン、アジドビレン、3-スルホニルアジド安息香酸、4-スルホニルアジド安息香酸、2, 6-ビス-(4'-アジドベンザル)-シクロヘキサン-2, 2'-ジスルホン酸ナトリウム、2, 6-ビス-(4'-アジドベンザル)-メチルーシクロヘキサン-2, 2'-ジスルホン酸ナトリウム、キサントン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、クロロチオキサントン-2-イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスペロン、2, 5-ビス-(4'-ジエチルアミノベンザル)シクロペタノン、1-アセチルアミノ-4-ニトロナフタレン、5-ニトロアセナフテン、1-ニトロビレン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、クマリン化合物、チタノセン化合物、ビイミダゾール系化合物、ベンジル等各種のものが挙げられる。

【0019】その中でも、ベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンジルジメチルケタール、キサントン、ビイミダゾール系化合物、オキシム系化合物、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等が好ましく、ベンゾフェノン、ビイミダゾール系化合物、オキシム系化合物がより好ましい。

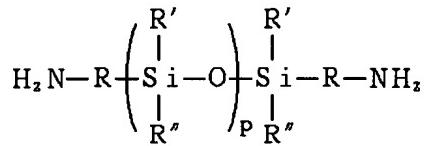
【0020】本発明における(C)成分の配合量は、どんな感光剤を用いるかによって大きく異なるが、(A)成分100重量部に対し、0~20重量部とすることが好ましく、この配合量が20重量部を超えると最終硬化膜の性質が悪化する傾向がある。また露光波長において

吸収強度の高い増感剤では、露光の際光が塗膜の深部にまで到達せず、表面付近のみで硬化することになる。このため、露光波長において吸収強度の強くない増感剤を用いるか、あるいは吸収強度の高い増感剤を使用する場合は、その配合量を少なくすることが好ましい。

【0021】本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、さらに、接着助剤として、有機シラン化合物、アルミキレート化合物、ケイ素含有ポリアミド酸などを含むことが好ましい。有機シラン化合物としては、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。アルミキレート化合物としては、例えば、トリス(アセチルアセトネート)アルミニウム、アセチルアセテートアルミニウムジイソプロピレートなどが挙げられる。

【0022】ケイ素含有ポリアミド酸としては、例えば、前記テトラカルボン酸二無水物と下式で示されるジアミン化合物を溶液中で反応させて得られるポリマーが挙げられる。

### 【化3】



(式中、Rは炭素原子数1~4のアルキレン基、フェニレン基等の2価の炭化水素基、R'及びR''はメチル基又はフェニル基を示し、pは1~30の正の整数である)

これらを用いる場合は、その種類によりその量は異なるが、形成した膜と基板との接着性と残膜率の許容幅の点から、(A)成分100重量部に対して、1~50重量部が好ましく、2~20重量部がより好ましい。

【0023】以上により得られる本発明の感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物は、例えば、超LSI等の半導体素子のバッファーコート膜、 $\alpha$ 線遮蔽膜、層間絶縁膜として使用することができる。特にこれら用途のうちバッファーコート膜として使用する場合、本発明の組成物は、厚膜化可能なので、塗布、プリベイク、露光、現像によりレリーフパターンを得た後、加熱により硬化した膜は、チップにかかる応力を緩和することができる。そのため、チップをリードフレームに接着するLOC構造に好適である。

【0024】本発明の組成物を用いてレリーフパターンを得るには通常のホトリソグラフィー工程に従うことができる。まず、本発明の樹脂組成物を回転塗布機により塗布し、ホットプレート上で溶媒を揮発させ、半硬化膜を得る。この後、i線ステッパ等の各種露光機により所用のフォトマスクを通して露光する。この後、必要に応じて露光後加熱(PEB; post exposure bake)処理を

行い、現像を行う。現像液としては、通常、アルカリ水溶液が用いられ、典型的には苛性カリ、苛性ソーダ等のアルカリ金属水酸化物の水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド、コリン等の水酸化四級アンモニウム、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミン等のアミン水溶液が用いられる。また、リンス液としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルセロソルブ、水等が用いられる。レリーフパターンを得た後加熱によりポリマー膜を硬化させるが、この際にポリアミック酸の閉環脱水反応が起こりイミド化するものと考えられる。このときの加熱温度は150～450℃の範囲で行われることが好ましい。

## 【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

## 製造例1

窒素流下で37.09gの4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2.42gの1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンを300gのN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、アミン溶液を調整した。この溶液を氷冷し、約15℃に保ち攪拌下で60.49gの粉状のビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物を加え、ウォーターバス80℃で3時間加熱攪拌反応させ、約80ポイズのポリマ溶液を得た。このときのイミド化率を、電位差滴定装置(COMTITE-900、平沼産業(株)製)により測定したところ(以下の例でも同様に測定)、25%であった。また重量平均分子量は60,000であった(ゲルパーキューションクロマトグラフィ法、標準ポリスチレン換算値、以下同様)。

## 【0026】製造例2

窒素流下で9.60gの4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、28.51gの2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2.38gの1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンを300gのN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、アミン溶液を調整する。この溶液を氷冷し、約15℃に保ち攪拌下で59.51gの粉状のビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物を加え、ウォーターバス80℃で3時間加熱攪拌反応させ、約80ポイズのポリマ溶液を得た。このときのイミド化率は28%であった。また重量平均分子量は60,000であった。

## 【0027】製造例3

窒素流下で37.09gの4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2.42gの1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンを300gのN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、アミン溶液を調整する。この溶液を氷冷し、約15℃に保

ち攪拌下で60.49gの粉状のビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物を加え、3時間攪拌反応させ、約280ポイズのポリマ溶液を得た。このときのイミド化率は1%であった。また重量平均分子量は90,000であった。

## 【0028】製造例4

窒素流下で37.09gの4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2.42gの1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンを300gのN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、アミン溶液を調整する。この溶液を氷冷し、約15℃に保ち攪拌下で60.49gの粉状のビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物を加え、ウォーターバス80℃で10時間加熱攪拌反応させ、約40ポイズのポリマ溶液を得た。このときのイミド化率は80%であった。また重量平均分子量は50,000であった。

## 【0029】実施例1

製造例1で得られたポリマ溶液100gに、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させた化合物を2g加え、2時間攪拌し、3μmのフィルターにて加圧ろ過した。これをシリコンウェハ上にスピナを用いて塗布し、95℃のホットプレートで90秒、120℃のホットプレートで90秒プリペイクし、厚み13μmの塗膜を得た。このウェハを1線ステッパーを用い、マスクを介し、露光量を200～1000mJ/cm<sup>2</sup>で変化させて、露光した。さらにこのウェハを110℃のホットプレートで150秒加熱し、パドル式の現像装置を用い、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液で現像、脱イオン水でリンスし、レリーフパターンを得た。酸素濃度を800ppmに制御した拡散炉で60分加熱硬化させた。このときの硬化膜の膜厚は5μmであった。このウェハを顕微鏡で観察すると露光量500mJ/cm<sup>2</sup>で50μm×50μmの解像度が確認された。

## 【0030】実施例2

製造例1で得られたポリマ溶液100gに4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/2のモル比で反応させた化合物を2g加え、2時間攪拌し、3μmのフィルターにて加圧ろ過した。これをシリコンウェハ上にスピナを用いて塗布し、95℃のホットプレートで90秒プリペイクし、厚み13μmの塗膜を得た。このウェハを1線ステッパーを用い、マスクを介し、露光量を200～1000mJ/cm<sup>2</sup>とし、露光した。さらにこのウェハを110℃のホットプレートで150秒加熱し、パドル式の現像装置を用い、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液で現像、脱イオン水でリンスし、レリーフパターンを得た。酸素濃度を800ppmに制御した拡散炉で6

0分加熱硬化させた。このときの硬化膜の膜厚は5 μmであった。このウエハを顕微鏡で観察すると露光量50 mJ/cm<sup>2</sup>で50 μm×50 μmの解像度が確認された。

#### 【0031】実施例3

製造例2で得られたポリマ溶液100 gに2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させた化合物を2 g加え、2時間攪拌し、3 μmのフィルターにて加圧ろ過した。これをシリコンウエハ上にスピナを用いて塗布し、95℃のホットプレートで90秒、120℃のホットプレートで90秒プリベイクし、厚み13 μmの塗膜を得た。このウエハを1線ステッパーを用い、マスクを介し、露光量を200～1000 mJ/cm<sup>2</sup>とし、露光した。さらにこのウエハを110℃のホットプレートで150秒加熱し、パドル式の現像装置を用い、水酸化テトラメチルアンモニウム2, 38重量%水溶液で現像、脱イオン水でリノスし、レリーフパターンを得た。酸素濃度を800 ppmに制御した拡散炉で60分加熱硬化させた。このときの硬化膜の膜厚は5 μmであった。このウエハを顕微鏡で観察すると露光量500 mJ/cm<sup>2</sup>で50 μm×50 μmの解像度が確認された。

#### 【0032】実施例4

製造例2で得られたポリマ溶液100 gに4, 4' - ジアミノジフェニルスルホンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/2のモル比で反応させた化合物を2 g加え、2時間攪拌し、3 μmのフィルターにて加圧ろ過した。これをシリコンウエハ上にスピナを用いて塗布し、95℃のホットプレートで90秒、120℃のホットプレートで90秒プリベイクし、厚み13 μmの塗膜を得た。このウエハを1線ステッパーを用い、マスクを介し、露光量を200～1000 mJ/cm<sup>2</sup>とし、露光した。さらにこのウエハを110℃のホットプレートで150秒加熱し、パドル式の現像装置を用い、水酸化テトラメチルアンモニウム2, 38重量%水溶液で現像、脱イオン水でリノスし、レリーフパターンを得た。酸素濃度を800 ppmに制御した拡散炉で60分加熱硬化させた。このときの硬化膜の膜厚は5 μmであった。このウエハを顕微鏡で観察すると露光量500 mJ/cm<sup>2</sup>で50 μm×50 μmの解像度が確認された。

#### 【0033】実施例5

製造例2で得られたポリマ溶液100 gに、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/2のモル比で反応させた化合物を2 g、ミヒラースケトンを0.2 g加え2時間攪拌し、3 μmのフィルターにて加圧ろ過した。これをシリコンウエハ上にスピナを用いて塗布し、95℃のホットプレートで90秒、120℃のホットプレートで90秒プリベイクし、厚み13 μmの塗膜を得た。このウエハを1線ステッパーを用い、マスクを介

し、露光量を200～1000 mJ/cm<sup>2</sup>とし、露光した。さらにこのウエハを110℃のホットプレートで150秒加熱し、パドル式の現像装置を用い、水酸化テトラメチルアンモニウム2, 38重量%水溶液で現像、脱イオン水でリノスし、レリーフパターンを得た。酸素濃度を800 ppmに制御した拡散炉で60分加熱硬化させた。このときの硬化膜の膜厚は5 μmであった。このウエハを顕微鏡で観察すると露光量300 mJ/cm<sup>2</sup>で50 μm×50 μmの解像度が確認された。

#### 【0034】実施例6

製造例1において、ポリマ溶液の調製の際に、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物添加後のウォーターバス80℃での加熱攪拌反応を2時間とした以外は同様にして、ポリマ溶液を製造し、約110ポイズ、イミド化率は14%、重量平均分子量は70, 000のポリマ溶液を得た。得られたポリマ溶液100 gに、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させた化合物を2 g加え、2時間攪拌し、3 μmのフィルターにて加圧ろ過した。これをシリコンウエハ上にスピナを用いて塗布し、95℃のホットプレートで90秒、120℃のホットプレートで90秒プリベイクし、厚み13 μmの塗膜を得た。このウエハを1線ステッパーを用い、マスクを介し、露光量を200～1000 mJ/cm<sup>2</sup>で変化させて、露光した。さらにこのウエハを110℃のホットプレートで150秒加熱し、パドル式の現像装置を用い、水酸化テトラメチルアンモニウム2, 38重量%水溶液で現像、脱イオン水でリノスし、レリーフパターンを得た。酸素濃度を800 ppmに制御した拡散炉で60分加熱硬化させた。このときの硬化膜の膜厚は5 μmであった。このウエハを顕微鏡で観察すると露光量500 mJ/cm<sup>2</sup>で50 μm×50 μmの解像度が確認された。

#### 【0035】実施例7

製造例1において、ポリマ溶液の調製の際に、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物添加後のウォーターバス80℃での加熱攪拌反応を5時間とした以外は同様にして、ポリマ溶液を製造し、約60ポイズ、イミド化率は40%、重量平均分子量は55, 000のポリマ溶液を得た。得られたポリマ溶液100 gに、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させた化合物を2 g加え、2時間攪拌し、3 μmのフィルターにて加圧ろ過した。これをシリコンウエハ上にスピナを用いて塗布し、95℃のホットプレートで90秒、120℃のホットプレートで90秒プリベイクし、厚み12 μmの塗膜を得た。このウエハを1線ステッパーを用い、マスクを介し、露光量を200～1000 mJ/cm<sup>2</sup>で変化させて、露光した。さらにこのウエハを110℃のホットプレ-

トで150秒加熱し、パドル式の現像装置を用い、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液で現像、脱イオン水でリノスし、レリーフパターンを得た。酸素濃度を800ppmに制御した拡散炉で60分加熱硬化させた。このときの硬化膜の膜厚は5μmであった。このウエハを顕微鏡で観察すると露光量500mJ/cm<sup>2</sup>で50μm×50μmの解像度が確認された。

#### 【0036】比較例1

製造例3で得られたポリマ溶液100gに、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させた化合物を2g加え、2時間攪拌し、3μmのフィルターにて加圧ろ過した。これをシリコンウエハ上にスピナを用いて塗布し、95℃のホットプレートで90秒、120℃のホットプレートで90秒プリペイクし、厚み23μmの塗膜を得た。このウエハをi線ステッパーを用い、マスクを介し、露光量を200~1000mJ/cm<sup>2</sup>とし、露光した。さらにこのウエハを110℃のホットプレートで150秒加熱し、パドル式の現像装置を用い、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液で現像、脱イオン水でリノスし、レリーフパターンを得た。このレリーフパターンを観察すると、特に開口部分での膨潤が激しく、塗膜の剥がれがみられ、良好なパターンが得られなかつた。この傾向は塗布後のホットプレートによる加熱条件を変化させることにより若干の改善はみられたが、満足いくものは得られなかつた。

#### 【0037】比較例2

製造例4で得られたポリマ溶液100gに、2, 3,

4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させた化合物を2g加え、2時間攪拌し、3μmのフィルターにて加圧ろ過した。これをシリコンウエハ上にスピナを用いて塗布し、95℃のホットプレートで90秒、120℃のホットプレートで90秒プリペイクし、厚み23μmの塗膜を得た。このウエハをi線ステッパーを用い、マスクを介し、露光量を200~1000mJ/cm<sup>2</sup>とし、露光した。さらにこのウエハを110℃のホットプレートで150秒加熱し、パドル式の現像装置を用い、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液で現像、脱イオン水でリノスし、レリーフパターンを得た。このレリーフパターンを観察すると、現像により溶解すべき開口部分が十分に溶解されておらず、不開口となつた。

#### 【0038】

【発明の効果】請求項1記載のポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物は、i線露光、厚膜化が可能であり、膜厚においてもアルカリ水溶液現像が可能で、パターン性に優れる。従つて、半導体デバイスのLOC用バッファーコート膜用途に好適である。請求項2記載のポジ型感光性ポリイミド前駆体樹脂組成物は、請求項1記載の発明の効果に加えて、さらに感度を向上させたものである。請求項3に記載の製造法によれば、i線露光の厚膜においてもアルカリ現像液を用いて現像して、良好なレリーフパターンが形成できる。従つて、半導体デバイスのLOC用バッファーコート膜用途に好適である。さらに材料の製造工程が簡便でコスト的に有利である。

フロントページの続き

(51) Int.C1.<sup>6</sup>  
G 0 3 F 7/037  
H 0 1 L 21/027

識別記号

F I  
G 0 3 F 7/037  
H 0 1 L 21/30 5 0 2 R